

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

P25124.P07



TRW

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant : Jihong ZHOU et al

Appln No. : 10/809,345 Group Art Unit: Unknown

Filed : March 26, 2004 Examiner: Not Yet Known

For : A Y- ZEOLITE- CONTATINING COMPOSITE MATERIAL  
AND A PROCESS FOR PREPARING THE SAME

**SUPPLEMENTAL CLAIM OF PRIORITY  
SUBMITTING CERTIFIED COPY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

Further to the Claim of Priority filed March 26, 2004 and as required by 37 C.F.R. 1.55,  
Applicant hereby submits a certified copy of the application upon which the right of priority is  
granted pursuant to 35 U.S.C. §119, i.e., of Chinese Application No. 03121159.3, filed March 28,  
2003 .

Respectfully submitted,  
Jihong ZHOU et al

  
Hong J. Xu  
Reg. No. 46,415

GREENBLUM & BERNSTEIN, P.L.C.  
1950 Roland Clarke Place  
Reston, VA 20191  
(703) 716-1191

# 证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日: 2003. 03. 28

申 请 号: 03121159. 3

申 请 类 别: 发明

发明创造名称: 用高岭土合成的纳米级Y型沸石及其制备方法

申 请 人: 中国石油化工股份有限公司、中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院

发明人或设计人: 周继红、闵恩泽、杨海鹰、宗保宁

中华人民共和国  
国家知识产权局局长

王景川

2004 年 4 月 2 日

# 权 利 要 求 书

1、一种由高岭土原粉晶化制得的纳米级 Y 型沸石，其 NaY 含量为 30~85 重%，所述沸石的一次颗粒为棒状结晶体、片状结晶体或块状结晶体，其中块状结晶体的直径为 50~500nm，片状结晶体的厚度为 50~200nm，棒状结晶体的直径为 50~200nm、长度为 100~600nm；二次颗粒由棒状结晶体或棒状结晶体与片状结晶体、块状结晶体共同构建的巢穴式球体，球体直径为 1000~3000nm。

2、按照权利要求 1 所述的沸石，其特征在于所述的巢穴式球体内有孔穴和巢道，所述孔穴的直径为 200~1000 nm，巢道的直径 50~500nm。

3、按照权利要求 1 所述的沸石，其特征在于其表观堆密度为 0.50~0.75 10 克/厘米<sup>3</sup>，表面积为 280~800 米<sup>2</sup>/克。

4、按照权利要求 1 所述的沸石，其特征在于所述的沸石用 BET 法测得的 17~3000Å 的中孔孔体积为 0.05~0.076 毫升/克，占总孔体积的 10~35%。

5、按照权利要求 1 所述的沸石，其特征在于所述的 NaY 沸石经离子交换转换成 HY 或 REY 或 REHY。

6、按照权利要求 1 所述的沸石，其特征在于所述的高岭土原粉选自硬高 15 岭土、软高岭土或煤矸石。

7、一种权利要求 1 所述沸石的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将高岭土原粉在 500~690℃ 培烧脱水转化成偏高岭土，再制成粒径 20 小于 230 微米的粉末，

(2) 在偏高岭土粉中加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠溶液和水，制成配比为 (1~2.5) Na<sub>2</sub>O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (4~9) SiO<sub>2</sub>: (40~100) H<sub>2</sub>O 的反应原料，其中导向剂与偏高岭土的重量比为 0.1~1.0，

(3) 将 (2) 步制得的反应原料在 88~98℃ 搅拌下晶化，然后过滤并干燥。

8、按照权利要求 7 所述的方法，其特征在于 (2) 步所述的导向剂组成 25 为 (10-17) SiO<sub>2</sub>: (0.7-1.3) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (11-18) Na<sub>2</sub>O: (200-350) H<sub>2</sub>O，且在 4~20℃ 老化制得。

9、按照权利要求 7 所述的方法，其特征在于 (1) 步中高岭土的培烧为 600~690℃。

10、按照权利要求 7 所述的方法，其特征在于 (3) 步晶化搅拌速度为 30 200~1000 转/分，晶化时间为 16~48 小时。

11、按照权利要求 7 所述的方法，其特征在于 (2) 步加入的氢氧化钠溶液浓度为 1~10 重%。

12、按照权利要求 7 所述的方法，其特征在于 (1) 步所述高岭土选自硬高岭土、软高岭土或煤矸石，其晶体含量大于 75 重%。

35 13、按照权利要求 7 所述的方法，其特征在于向 (2) 步原料中进一步加

入反应原料总量 0.1~2.5 重%的助剂，助剂选自十二烷基磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、聚乙二醇、草酸、柠檬酸、酒石酸钠或乙二胺四乙酸。

# 说 明 书

## 用高岭土合成的纳米级 Y 型沸石及其制备方法

### 技术领域

本发明是一种通过高岭土晶化合成的 Y 型沸石及制备方法，具体地说，  
是一种由高岭土原粉原位晶化制得的纳米级 Y 型沸石及其制备方法。

### 背景技术

自 1964 年 USP3, 119, 659 公布用高岭土为原料合成沸石以来，这方面的研究一直在不断地进行。早期的工作主要是致力于合成纯的沸石，如 US3, 574, 538 公开了一种用高岭土合成 Y 型沸石的方法，将高岭土焙烧变成无定型的偏高岭土，加入一定量的硅酸钠和氢氧化钠，使其氧化硅/氧化铝的摩尔比与欲合成沸石的接近，然后加入 0.1~10 重% 的导向剂，60~110℃ 晶化后制得纯度很高的 Y 沸石，其氧化硅/氧化铝的摩尔比为 4.5~5.95。

EP 0209332A<sub>2</sub> 公开了一种在搅拌条件将高岭土原料晶化制备 Y 型沸石的方法，该法将高岭土在 550~925℃ 焙烧制得偏高岭土，再加入钠源化合物和水，调节氧化硅：氧化铝摩尔比为 2.1~15:1，水：氧化钠的摩尔比为 15~70:1，在搅拌下使反应物晶化形成 Y 沸石，原料中可加入导向剂。合成的 Y 沸石为平均粒径 3 微米，NaY 纯度达到 97% 的呈分散状态的粉末。

高大维等采用多水高岭土制备 Y 沸石 [石油炼制，1983，(7)：12~16]，该方法将多水高岭土在 640~660℃ 较低的温度下焙烧制成偏高岭土，然后加入氢氧化钠、导向剂和水玻璃，50~60℃ 老化 1 小时，98~100℃ 下晶化 2~24 小时，干燥后制得的沸石 NaY 结晶度大于 80%，氧化硅/氧化铝的摩尔比大于 4.5。该沸石用稀土交换后表现出较好的水热稳定性。

CN1334142A 将一部分高岭土原粉在 940~1000℃ 焙烧成含尖晶石的高土，另一部分在 700~900℃ 焙烧成偏高岭土，然后将两种焙烧后的土按比例混合，再加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠和水，90~95℃ 晶化 16~36 小时，干燥后得到 NaY 含量为 40~90% 的分子筛。该法制备分子筛时高岭土的焙烧温度超过 700℃，耗能较多，且所得分子筛不是纳米级产品。

由于 Y 沸石为流化床催化裂化催化剂的活性组分，所以人们期望直接将高岭土制成微球，再将其原位晶化制成 Y 型沸石。USP4493902 即是将细颗粒的高岭土焙烧，再与水合高岭土混合制成浆液，喷雾干燥制成微球，再焙烧使水合高岭土转变成偏高岭土，再加入沸石合成原料和导向剂，搅拌加热晶化可得到 NaY 含量至少为 40% 的微球状沸石。该沸石中可含高岭土经高温焙烧而得的尖晶石，尖晶石的存在为沸石的生长提供了一个稳定的“骨架”。因此，可制得活性、选择性和水热稳定性好、耐磨和抗金属能力强的沸石。

CN1334318A 将高岭土和粘结剂混合后，喷雾干燥制成 20~111 微米的微球，将一部分微球在 940~1000℃焙烧制成高土，另一部分在 700~900℃焙烧制成偏土，将高土与偏土混合，加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠和水，98~100℃下晶化 16~36 小时，得到的沸石 NaY 含量较低，仅为 25~35%，氧化硅/氧化铝的摩尔比为 4.0~5.5。

近年来，随着石化产品结构和原油价格的变化，要求炼油工业向深度加工方向发展，重油催化裂化技术成为提高经济效益的重要途径。常规 Y 型沸石的晶粒一般在 0.8~1.2 微米，使直径大于 1.0nm 的渣油大分子很难进入孔径只有 0.8nm 左右的沸石孔道中，只能吸附在沸石的外表面，先裂化成较小的分子再进入孔道。由此可见，沸石外表面积的大小已成为影响渣油大分子裂解的重要因素，而增大沸石表面积，就意味着要制备小晶粒沸石。因此，制备小晶粒 Y 沸石提高晶内扩散速率逐渐成为人们研究的热点。

Rajagopal (Appl. Catal. 1986,23:69) 合成出 60nm 的沸石，再制成微球催化剂用于裂化原油，结果显示，小晶粒沸石产出更多的汽油和轻柴油，得到更少的干气和积炭。但沸石晶粒越小，其水热稳定性越差，另外，晶粒越小，表面能越大，越容易聚集成团，造成过滤越困难。因此，凝胶法合成小晶粒 NaY 的不足，成为其工业化应用的最大障碍。

#### 发明内容

本发明的目的是提供一种高岭土原粉晶化制得的纳米级 Y 型沸石及制备方法。该沸石具有高的水热稳定性和抗积炭能力，且制备过程中得到的沸石容易过滤。

本发明将高岭土原粉在较低的温度下焙烧制得偏高岭土，在搅拌的条件下进行原位晶化合成纳米级的 Y 型沸石，合成的沸石具有特殊的巢穴式结构，晶粒小、分散好，做成催化剂后活性组分能被有效利用，因此，可降低催化剂中沸石的用量。另外，本发明沸石材料制备过程中高岭土在较低温度下焙烧，有效地节约了能源。

#### 附图说明

图 1 为本发明沸石的 X-射线衍射谱图。

图 2 为本发明沸石放大 5000 倍的扫描电镜照片。

图 3 为本发明沸石放大 20000 倍的扫描电镜照片。

图 4 为本发明沸石放大 30000 倍的扫描电镜照片。

图 5 为本发明沸石放大 20000 倍的扫描电镜照片。

图 6 为高温焙烧高岭土制得的沸石的放大 15000 倍的扫描电镜照片。

#### 具体实施方式

本发明提供的由高岭土原粉晶化制得的纳米级 Y 型沸石，其 NaY 含量为

30~85 重%，所述沸石的一次颗粒为棒状结晶体、片状结晶体或块状结晶体，其中块状结晶体的直径为 50~500nm，片状结晶体的厚度为 50~200nm，棒状结晶体的直径为 50~200nm、长度为 100~600nm；二次颗粒由棒状结晶体或棒状结晶体与片状结晶体、块状结晶体共同构建的巢穴式球体，球体直径为 1000~3000nm。  
5

所述的巢穴式球体有大量孔穴和巢道，所述孔穴存在于球体的表面或内部，其直径为 200~1000 nm，巢道位于球体内部，其直径为 50~500nm。

本发明提供的沸石的二次结构为巢穴式球体，该球体由棒状结晶体、片状结晶体或块状结晶体交错堆积而成，存在有大量缝隙和孔穴，球体内部还有巢道。因此沸石的表观堆密度小，其数值仅为 0.50~0.75 克/厘米<sup>3</sup>。  
10

由于本发明沸石具有特殊的结构，其中含有的中孔和大孔较多，用 BET 法测得的 17~3000Å 的中孔孔体积为 0.05~0.076 毫升/克，占总孔体积的 10~35%。

本发明沸石在中孔和大孔含量较高的情况下，仍具有较高的表面积，BET 法测得的表面积为 280~800 米<sup>2</sup>/克，优选 400~750 米<sup>2</sup>/克。沸石的氧化硅/氧化铝摩尔为 4.0~5.2。  
15

上述 Y 型沸石中 NaY 可经过离子交换转变为氢型、稀土-Y (REY) 或 REHY。当所述的沸石用稀土交换时，稀土的含量以氧化物计为 0.1~15 重%，优选 8.0~12.0 重%。稀土交换后沸石的钠含量小于 0.3 重%，优选小于 0.2 重%。  
20

本发明提供的沸石的制备方法，包括如下步骤：

(1) 将高岭土在 500~690℃焙烧脱水转化成偏高岭土，粉碎，再制成粒径小于 230 微米的粉末，  
25

(2) 在偏高岭土粉中加入硅酸钠、导向剂、氢氧化钠溶液和水，制成配比为 (1~2.5) Na<sub>2</sub>O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (4~9) SiO<sub>2</sub>: (40~100) H<sub>2</sub>O 的反应原料，其中导向剂与偏高岭土的重量比为 0.1~1.0，  
30

(3) 将 (2) 步制得的反应原料在 88~98℃搅拌下晶化，然后过滤并干燥。

本方法将高岭土原粉在较低温度下焙烧制得偏高岭土，所用的高岭土选自硬高岭土、软高岭土或煤矸石，其平均粒径小于 4 微米，所以是未经成型处理的原土。所述高岭土的焙烧温度优选 600~690℃，更优选 640~680℃，焙烧时间为 1~10 小时，选用的高岭土中晶体含量应大于 75 重%，优选大于 85 重%。  
35

焙烧后的偏高岭土，必须经过粉碎，使其全部粒径小于 230 微米，否则焙烧后的高岭土不经过粉碎，直接合成，产物中将有很坚硬的固体颗粒存在，且尺寸较大，不利于产品在催化过程中的应用。

上述方法中（2）步所用导向剂可按照常规的方法合成，如按照 USP3574538, 3639099, USP3671191, USP4166099, EUP0435625 的制备方法合成。导向剂的组成为：（10-17） $\text{SiO}_2$ ：（0.7-1.3） $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：（11-18） $\text{Na}_2\text{O}$ ：（200-350） $\text{H}_2\text{O}$ 。合成时原料在 4~35℃、优选 4~20℃下进行老化以得到导向剂。  
5

合成沸石原料中，硅酸钠可为工业用水玻璃或其它含氧化硅的原料，铝酸钠为偏铝酸钠，所用氢氧化钠溶液的浓度为 1~10 重%，优选 4~6 重%。（2）步可加入占反应原料总量的 0.1~2.5% 的助剂，助剂选自十二烷基磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、聚乙二醇、草酸、柠檬酸、酒石酸钠或乙二胺四乙酸（EDTA）。助剂优选在导向剂之后加入合成原料中。  
10

本发明沸石是在搅拌下晶化得到的产品，（3）步中晶化搅拌速度为 200~1000 转/分，优选 400~600 转/分，时间为 16~48 小时，优选 24~32 小时。晶化后沸石的干燥温度为 100~120℃。

为使所述的沸石用于重油的催化裂化反应，应将钠型沸石转变为氢型或稀土离子交换的沸石。制备氢型沸石的方法是用可溶性铵盐溶液对沸石进行离子交换，然后干燥、焙烧。可溶性铵盐溶液选自氯化铵或硝酸铵的溶液，浓度为 4~10 重%，干燥后焙烧温度为 500~600℃。  
15

本发明制备 REY 的方法为：将铵交换制得的氢型沸石用可溶性稀土化合物溶液交换一次，交换后干燥，500~600℃焙烧，然后再进行铵交换一至三次，然后干燥。可溶性稀土化合物优选氯化混合稀土，也可以是其它稀土元素的氯化物或硝酸盐。优选的稀土元素为镧、铈、镨、钕、铕或镱，钇的性质与稀土接近，也可用来进行离子交换。  
20

本发明提供的沸石适用于各类固体酸的催化反应，特别适用作重油或渣油的流化催化裂化催化剂的活性组分。所述的沸石经稀土交换后，具有较高的水热稳定性和抗积炭能力。应用本发明沸石为催化剂进行重油或渣油裂化的适宜条件为 460~520℃，剂/油质量比为 1.0~5.0，原料质量空速为 16~45 时<sup>-1</sup>。  
25

下面通过实例详细说明本发明，但本发明并不限于此。

实例中沸石的 NaY 含量根据 RIPP146-90 标准方法测定的相对结晶度而得出，晶胞常数  $a_0$  根据 RIPP145-90 标准方法测定，REO 的含量根据 RIPP131-90 标准方法测定。  
30

沸石硅铝比是先测定晶胞常数  $a_0$ ，再根据下式计算硅铝比：

$$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (摩尔比)} = 2 \times (25.858 - a_0) / (a_0 - 24.191)$$

沸石比表面根据氮气吸附法（GB/T5816-1995）测定，孔体积根据氮气吸附法（RIPP151-90）测定，沸石崩塌温度根据差热分析（DTA）法测定。

35 所述 RIPP 测定方法见《石油化工分析方法（RIPP 试验方法）》，杨翠定

等编, 科学出版社, 1990 年出版。

5

### 实例 1

制备本发明纳米级 Y 型沸石。

(1) 导向剂的制备: 取 250 克硅酸钠溶液 (含 20.05 重% 的  $\text{SiO}_2$ 、6.41 重% 的  $\text{Na}_2\text{O}$ ), 30℃快速搅拌下缓慢加入 120 克偏铝酸钠溶液 (含 3.15 重% 的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 21.1 重% 的  $\text{Na}_2\text{O}$ ), 搅拌 1 小时, 20℃老化 48 小时, 得到导向剂。

10 导向剂组成为  $16\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 15\text{SiO}_2 : 320\text{H}_2\text{O}$ 。

(2) 制备沸石

将平均粒径为  $4\mu\text{m}$  的高岭土 (苏州, 阳山牌, 中国高岭土公司, 晶体含量为 80 重%), 在 660℃焙烧 3 小时, 得到偏高岭土粉末, 粉碎制成粒径小于  $230\mu\text{m}$  的偏高岭土粉末。

15 取 500 克粉碎后的偏高岭土粉末, 搅拌下加入 2000 克硅酸钠溶液 (含 20.05 重% 的  $\text{SiO}_2$ , 6.41 重% 的  $\text{Na}_2\text{O}$ ), 300 克 (1) 步制备的导向剂, 500 克浓度为 5 重% 的氢氧化钠溶液, 使原料的配比为:  $1.39\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 5.38\text{SiO}_2 : 54.7\text{H}_2\text{O}$ 。升温至 90℃恒温搅拌晶化 28 小时, 加料和晶化时搅拌转速为 1000 转/分。晶化结束后, 将晶化罐急冷, 过滤, 水洗至洗液 pH 值小于 10。120℃ 干燥 2 小时, 得到沸石 Y-1。X-射线衍射测定 Y-1 中  $\text{NaY}$  含量为 35.4 重%, 晶胞常数为 24.67。

25

### 实例 2

按实例 1 的方法制备沸石 Y-2, 不同的是将原料高岭土在 680℃焙烧 4 小时, 反应原料晶化时搅拌转速为 600 转/分。X-射线衍射测定 Y-2 中  $\text{NaY}$  含量为 52.4 重%, 其物化性能见表 1, X-射线衍射谱图见图 1, 不同放大倍数的场发射扫描电镜 (SEM) 照片见图 2~5。

30 从图 1 的 X-衍射谱图可看出, 本发明沸石具有  $\text{NaY}$  的特征峰, 从特征峰的高度可推算出  $\text{NaY}$  的含量。

从 Y-2 放大 5000 倍 SEM 图 2 中可清楚地看出, 本发明沸石由直径小于 3000nm 的巢穴式球体组成。放大 20000 倍的 SEM 图 3 显示巢穴式球体由大量的棒状结晶体、片状结晶体或块状结晶体组成, 棒状结晶体的直径为 35 50~200nm, 长度为 100~600nm, 片状结晶体的厚度小于 50~200nm, 块状结晶



体直径为 100nm~500nm。放大 30000 倍的 SEM 图 4 显示棒状结晶体上含有大量直径小于 100nm 的颗粒，片状结晶体也含有大量直径小于 100nm 的颗粒。放大 20000 倍的 SEM 图 5 为沸石的断面图，显示巢穴式球体的断截面类似于岩洞一样，巢穴式球体中棒状结晶体之间、棒状结晶体与片状结晶体、块状结晶体之间是通过成键的形式结合的。图 4、图 5 还清晰地显示出本发明沸石中存在大量的孔隙和孔穴。

10

### 实例 3

按实例 1 的方法制备沸石 Y-3，不同的是加入的硅酸钠为 4000 克，使原料的配比为 2.2Na<sub>2</sub>O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 8.4SiO<sub>2</sub>: 80.2H<sub>2</sub>O，制得的 Y-3 中 NaY 含量为 32.8 重%，晶胞常数为 24.68。

15

### 实例 4

按实例 1 的方法制备沸石 Y-4，不同的是加入偏高岭土粉末为 5 克，硅酸钠溶液为 20 克，导向剂为 2 克，加入的氢氧化钠溶液浓度为 10 重%，加入量为 20 克，再加入 0.8 克 EDTA，使原料配比为 2.29Na<sub>2</sub>O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 5.33SiO<sub>2</sub>: 87.1H<sub>2</sub>O，晶化时间为 29 小时。制得的 Y-4 中 NaY 含量为 79.6 重%，晶胞常数为 24.68，物化性质见表 1。

25

### 实例 5

按实例 1 的方法制备沸石 Y-5，不同的是向反应原料中加入 1.1 克酒石酸钠，升温到 90℃，搅拌晶化 30 小时，制得的 Y-5 中 NaY 含量为 86.6 重%，晶胞常数为 24.73，物化性质见表 1。

30

### 实例 6

按实例 1 的方法制备沸石 Y-6，不同的是加入偏高岭土粉末 5 克，硅酸钠溶液 20 克，导向剂 4 克，氢氧化钠溶液 15 克和 0.15 克十二烷基磺酸钠，使反应原料配比为 1.77Na<sub>2</sub>O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 5.44SiO<sub>2</sub>: 80.4H<sub>2</sub>O，得到的 Y-6 中 NaY

含量为 82.5 重%，晶胞常数为 24.71，物化性质见表 1。

5

### 实例 7

按实例 1 的方法制备沸石 Y-7，不同的是加入偏高岭土粉末 5 克，硅酸钠溶液 15 克，导向剂 1.7 克，氢氧化钠溶液 15 克，使反应原料配比为  $1.32\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 4.55\text{SiO}_2 : 67.7\text{H}_2\text{O}$ ，得到的 Y-7 中 NaY 含量为 63.3 重%，晶胞常数为 24.65。

10

### 实例 8

按实例 1 的方法制备沸石 Y-8，不同的是加入偏高岭土粉末 5 克，硅酸钠溶液 15 克，导向剂 3.0 克，氢氧化钠溶液 15 克，使反应原料配比为  $1.44\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 4.63\text{SiO}_2 : 71.1\text{H}_2\text{O}$ ，得到的 Y-8 中 NaY 含量为 75.0 重%，晶胞常数为 24.68。

20

### 对比例

按 CN1334142A 的方法在 870℃焙烧高岭土 2 小时，然后按实例 1 的方法制备沸石 Y-9。Y-9 中 NaY 含量为 80 重%，其 SEM 照片见图 6，从图 6 可看出，沸石 Y-9 没有巢穴式结构。

25

### 实例 9~13

制备稀土交换的本发明沸石。

取本发明制备的 NaY 沸石 100 克，加入 100 克  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和 1000 克去离子水，90℃搅拌 2 小时，洗涤、过滤，120℃干燥 2 小时，得到  $\text{NH}_4\text{Y}$  沸石。

取 100 克  $\text{NH}_4\text{Y}$  沸石，按  $\text{NH}_4\text{Y} : \text{REO} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.1 : 10$  的比例，加入去离子水，用稀盐酸调节溶液 pH 值为 4.5，再加入混合氯化稀土溶液，90℃搅拌交换进行离子交换 2 小时，洗涤、过滤后，将收集到的固体在 560℃焙烧 2 小时。再将焙烧料按  $\text{REY} : \text{NH}_4\text{Cl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.3 : 10$  的比例投料，在 90℃下搅拌条件下进行铵交换 1 小时，洗涤、过滤，120℃干燥 2 小时，再按此条

件重复铵交换一次，得到氧化钠含量小于 0.3 重量% 的稀土交换的沸石 REY。各实例制得的 REY 稀土含量及对应编号，制备过程中使用的沸石编号见表 2。

5

#### 实例 14

将本发明 REY 在 810℃ 用 100% 水蒸气老化 8 小时和 17 小时，然后干燥，用沸程为 239~351℃ 的轻油对其催化性能进行微反评价，结果见表 3。

由表 3 可知，本发明制备的沸石在经过较苛刻的老化处理后，仍具有较好的水热稳定性。表现为微反活性较高，这是由于本发明沸石为一种巢穴式结构，晶体之间不可能完全的堆积，存在许多的空隙和空间，这有利于热量的扩散和传递；同时由于沸石晶体生长在高岭土基质间，高岭土基质既可分散沸石晶体上的热量，又可稀释晶体上氧化钠的浓度，从而提高了热稳定性。

15

#### 实例 15

本实例说明本发明沸石的重油微反催化性能。

以 REY-1、REY-3 和 REY-5 为催化剂，在 810℃ 下用 100% 水蒸气老化 17 小时，然后在重油微反装置上评价老化催化剂的催化性能，催化剂用量为 2 克，所用原料油性质见表 4，反应温度 500℃、剂油比 1.18，质量空速 43.71 时<sup>-1</sup>，评价结果见表 5，其中汽油初馏点为 220℃，柴油初馏点为 330℃。

表 5 数据表明，本发明制备的沸石经极端苛刻的老化处理后，与对比剂 REY-5 相比，表现出较高的转化率，轻质油收率高，干气少，焦炭产率低，说明本发明制备的沸石的水热稳定性好，重油裂解能力强。

表 1

沸石编号	Y-2	Y-4	Y-5	Y-6
NaY 含量, 重%	52.4	79.6	86.6	70.0
氧化硅/氧化铝, 摩尔比	5.2	4.8	4.96	4.4
晶胞常数, Å	24.65	24.68	24.67	24.71
比表面积, $m^2/g$	470.5	558.3	750.3	623.0
BET 总孔体积, $ml/g$	0.22	0.25	0.37	0.34
17~3000Å 孔体积, $ml/g$	0.061	0.039	0.040	0.07
表观堆密度, $g/cm^3$	0.65	0.55	0.40	0.60
结构崩塌温度, °C	896	902	923	893.8

表 2

实例号	9	10	11	12	13
原料沸石编号	Y-2	Y-6	Y-7	Y-8	Y-9
REY 编号	REY-1	REY-2	REY-3	REY-4	REY-5
REY 组成, 重%	11.2	10.5	11.7	10.7	10.0
$Na_2O$	0.25	0.17	0.13	0.16	0.23
REO	9.5	10.7	10.0	10.0	10.0
$SiO_2$	65	64	65	63	65
$Al_2O_3$	25	24	24	23	24

5

表 3

REY 编号 处理条件	REY-1	REY-2	REY-3	REY-4	REY-5
810°C 水蒸汽处理 8 小时	80	72	86	82	70
810°C 水蒸汽处理 17 小时	75	66	79	72	61

表 4

20℃密度, g/c m <sup>3</sup>	0.8916
粘度, mm <sup>2</sup> /s	9.629 ( 80℃ )
	6.312 ( 100℃ )
凝固点, ℃	47
残炭, 重%	0.28
馏程, ℃	
初馏点	288
90%	518

表 5

催化剂编号	REY-3	REY-4	REY-5
物料平衡, 重量%			
干气	0.56	0.84	1.2
液化气	9.6	8.77	14.4
汽油	60.98	57.97	51.8
柴油	15.01	15.82	13.8
重油	12.56	15.67	17.0
焦炭	1.3	0.98	1.8
转化率, 重量%	72.43	68.51	69.0
轻质油, 重量%	75.99	73.79	65.6
轻质油+液化气, 重量%	85.59	82.56	80.0
焦炭/转化率	0.018	0.014	0.026

# 说 明 书 附 图

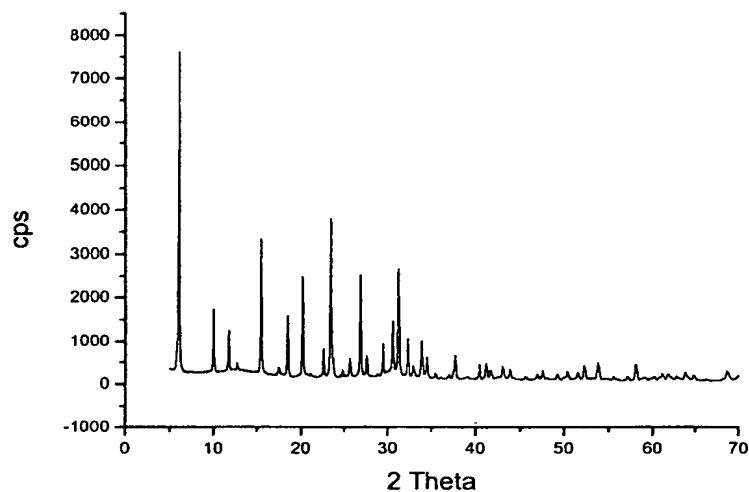


图 1

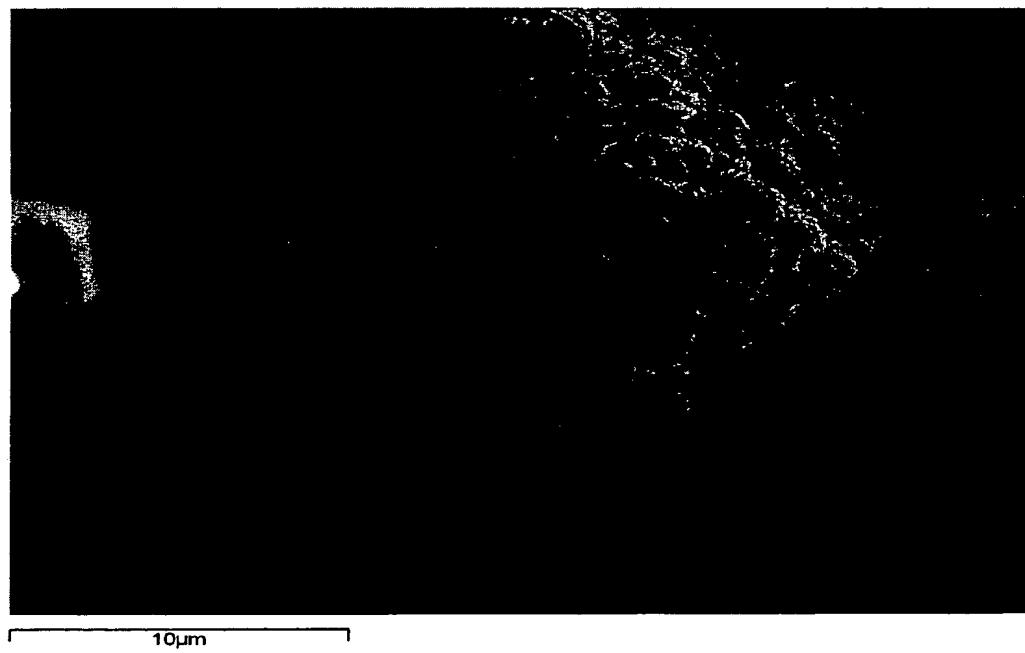


图 2

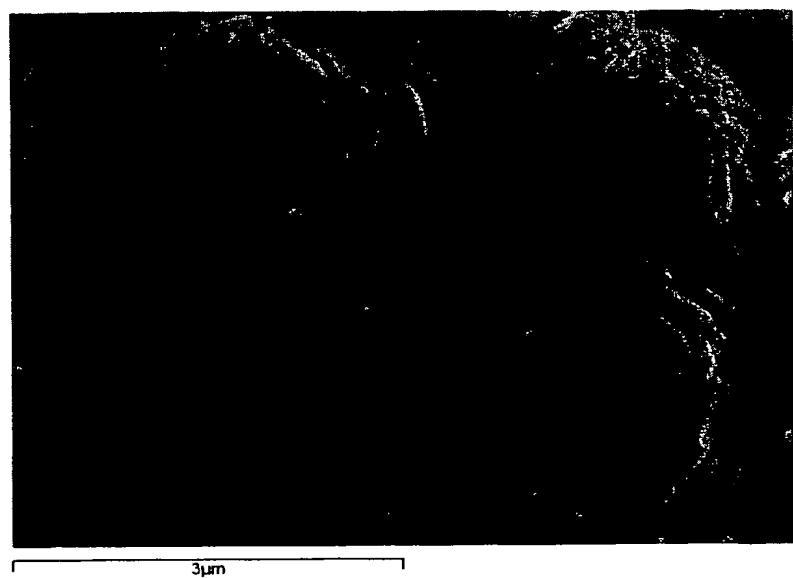


图 3



图 4



图 5

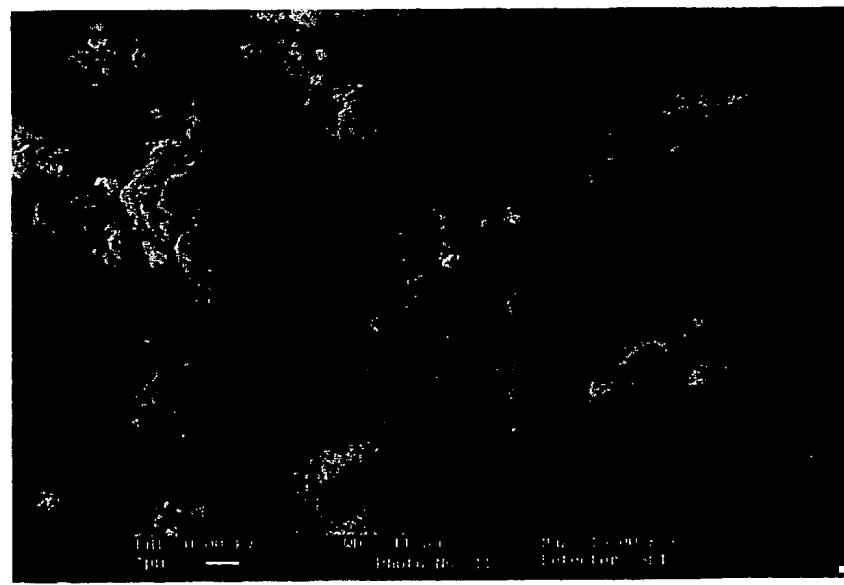


图 6